

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095508 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/08, B29C 41/14, C08K 3/22 // B29K 9:00, B29L 31:48 (74) 代理人: 塚脇 正博, 外(TSUKAWAKI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005831
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月29 日 (29.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-103424 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 みさを (AIDA, Misao) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 石津 修 (ISHIZU, Osamu) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 太田 久紀 (OTA, Hisanori) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR DIP FORMING AND MOLDING OBTAINED BY DIP FORMING

(54) 発明の名称: ディップ成形用組成物およびディップ成形品

(57) Abstract: A composition for dip forming which comprises: a latex for dip forming which contains a copolymer obtained by copolymerizing 100 parts by weight of a monomer mixture comprising 70-85 parts by weight of a conjugated diene monomer, 10-28 parts by weight of an aromatic vinyl monomer, 2-5 parts by weight of an ethylenically unsaturated acid monomer, and 0-18 parts by weight of other monomer copolymerizable therewith, the copolymer having a toluene insoluble content of 30 wt.% or higher and a degree of swelling in toluene of 70 times or less; and a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, and zinc oxide which have been incorporated in the latex in amounts of 0.5-2 parts by weight, 0.25-1 part by weight, and 0.5-1 part by weight, respectively, per 100 parts by weight of the latex on a solid basis. The composition for dip forming can give a dip-formed molding which has excellent texture, has sufficient tensile strength and elongation at brake, and has excellent retention of tight adhesion.

(57) 要約: 本発明は、共役ジエン単量体70～85重量部、芳香族ビニル単量体10～28重量部、エチレン性不飽和酸単量体2～5重量部およびこれらと共重合可能な他の単量体0～18重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体を含有一するディップ成形用ラテックスであり、該共重合体のトルエン不溶解分が30重量%以上、かつ、トルエン膨潤度が70倍以下であるディップ成形用ラテックスに、該ラテックスの固形分100重量部に対して、加硫剤0.5～2重量部、加硫促進剤0.25～1重量部および酸化亜鉛0.5～1重量部を配合してなるディップ成形用組成物である。風合いに優れ、十分な引張り強度と破断伸びを有し、かつ密着状態の持続性に優れるディップ成形品、および該ディップ成形品を与えるディップ成形用組成物を提供することができる。

WO 2005/095508 A1

明 細 書

ディップ成形用組成物およびディップ成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、ディップ成形用組成物およびディップ成形品に関し、さらに詳しくは、風合いに優れ、十分な引張り強度と破断伸びを有し、かつ密着状態の持続性に優れるディップ成形品、該ディップ成形品を与えるディップ成形用組成物に関する。

背景技術

- [0002] ゴム手袋は、家事用、食品工業や電子部品製造業などの種々の工業用および医療用など、幅広く使用されている。ゴム手袋には、長時間にわたり着用しても手が疲れないように、より小さな力で手袋が伸縮して指の動きに追随し易いこと（風合いが良いこと）、着用中に破れたりしにくいこと（引張り強度と破断伸びが十分に高いこと）、指の動きに合わせて手袋が変形してもたるみやしわの発生が少なく、密着状態を維持できること（密着状態の持続性が良いこと）などが要求されている。

従来、ゴム手袋として、天然ゴムラテックスをディップ成形して得られるものが多用されている。しかし、天然ゴムラテックス製の手袋には、ゴム成分中に微量存在するたんぱく質により、使用者によってはアレルギーを引き起こす恐れがあるため、そのような懸念のない合成ゴムラテックス製の手袋が提案されている。

- [0003] 例えば、特許文献1には、共役ジエン単量体80～99重量%を含有する単量体混合物を乳化共重合して得られる、 -50°C 以下のガラス転移温度を有するカルボキシ変性共役ジエン系ゴムラテックスを含有するディップ成形用組成物をディップ成形して得られる手袋が提案されている。しかしながら、このような手袋は、風合いに優れ、十分な破断伸びを有しているものの、引張り強度は必ずしも十分なものではない。

- [0004] また、特許文献2には、芳香族ビニル単量体5～65重量%、共役ジエン単量体35～90重量%および不飽和酸単量体0.5～10重量%からなる単量体混合物を乳化共重合して得られる、トルエン不溶解分が85重量%以下の共重合体ラテックスを含有するディップ成形用組成物をディップ成形して得られる手袋が提案されている。具体的には、スチレンを34重量%含有する単量体混合物を乳化共重合して得られた

共重合体ラテックスからなる手袋が開示されている。しかしながら、このような手袋は、十分な破断伸びを有しているものの、風合いと引張り強度とのバランスが悪く、密着状態の持続性は不十分なものであった。

[0005] さらに、特許文献3には、ガラス転移温度が20℃以下のスチレンーブタジエンゴムラテックスからディップ成形して得られる、100%伸長時の初期の引張り応力に対する6分間後の引張り応力の割合(応力保持率)が30～50%の範囲にある手袋が開示されている。具体的には、スチレン含有量が比較的多いスチレンーブタジエンゴムラテックスを用いて得られた手袋が開示されている。しかしながら、このような手袋は、風合いおよび密着状態の持続性が不十分である。

[0006] 特許文献1:米国特許5, 910, 533号明細書

特許文献2:米国特許6, 627, 325号明細書

特許文献3:特開2001-131812号公報

発明の開示

[0007] 本発明の目的は、上記事情に鑑み、風合いに優れ、十分な引張り強度と破断伸びを有し、かつ密着状態の持続性に優れるディップ成形品、および該ディップ成形品を与えるディップ成形用組成物を提供することにある。

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和酸単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体からなる特定組成の単量体混合物を共重合して得られる、トルエン不溶解分およびトルエン膨潤度が特定範囲にある共重合体を含むディップ成形用ラテックスに、加硫剤、加硫促進剤および酸化亜鉛を、それぞれ特定量配合してなるディップ成形用組成物を用いると、前記の目的を達成できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

[0009] かくして、本発明によれば、共役ジエン単量体70～85重量部、芳香族ビニル単量体10～28重量部、エチレン性不飽和酸単量体2～5重量部およびこれらと共重合可能な他の単量体0～18重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体を含むディップ成形用ラテックスであり、該共重合体のトルエン不溶解分が30重量%以上、かつ、トルエン膨潤度が70倍以下であるディップ成形

用ラテックスに、該ラテックスの固形分100重量部に対して、加硫剤0.5～2重量部、加硫促進剤0.25～1重量部および酸化亜鉛0.5～1重量部を配合してなるディップ成形用組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記ディップ成形用組成物をディップ成形してなるディップ成形品が提供される。

- [0010] 本発明によれば、風合いに優れ、十分な引張り強度と破断伸びを有し、かつ密着状態の持続性に優れるディップ成形品、および該ディップ成形品を与えるディップ成形用組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

(ディップ成形用ラテックス)

本発明で用いるディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体70～85重量部、芳香族ビニル単量体10～28重量部、エチレン性不飽和酸単量体2～5重量部およびこれらと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体0～18重量部からなる単量体混合物100重量部を重合して得られる共重合体を含むものである。

- [0012] 共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。なかでも、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

共役ジエン単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、70～85重量部、好ましくは72～82重量部、より好ましくは73～80重量部である。この量が少なすぎると風合いに劣り、逆に多すぎると引張り強度に劣る。

- [0013] 芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、クロロメチルスチレン、m-フルオロスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでもスチレンが最も好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

芳香族ビニル単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、10～28重量部、好ましくは12～25重量部、より好ましくは15～24重量部である。この量が少なすぎると引張り強度に劣り、逆に多すぎると風合いに劣る。

- [0014] エチレン性不飽和酸単量体としては、カルボキシル基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸無水物；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル単量体；スチレンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；などが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩として用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、2～5重量部、好ましくは2.5～4.5重量部、より好ましくは3～4重量部である。この量が少なすぎると引張り強度に劣り、逆に多すぎると風合いおよび密着状態の持続性に劣る。

- [0015] 本発明においては、上記の単量体に加えて、これらと共重合可能な他の単量体を使用することができる。

他の単量体としては、例えば、フルオロエチルビニルエーテル等のフルオロアルキルビニルエーテル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、(メタ)アクリル

酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸-2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸-1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸-2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸-3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル単量体；ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等の架橋性単量体；などを挙げるができる。これらの単量体は、単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

他の単量体の使用量は、全単量体100重量部に対して、18重量部以下、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。この量が多すぎると、本発明が目的とする各種物性にすぐれたディップ成形品を製するディップ成形用ラテックスを得ることができない。

[0016] ディップ成形用ラテックスは、通常、前記の単量体混合物を乳化共重合することにより製造できる。乳化重合法としては、従来公知の方法を採用すればよく、例えば、水中で、乳化剤の存在下に、重合開始剤を用いて、前記の単量体混合物を共重合する方法が採用できる。

[0017] 乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤； α ， β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α ， β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げるができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組み合わせるこ

とができる。乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、0.1～10重量部、より好ましくは2～6重量部である。

[0018] 重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノー2,5-ジハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ- α -クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。なかでも無機過酸化物を用いると、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、引張り強度が高く、風合いに優れるディップ成形品が得られるので好ましく用いられる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで使用することができる。重合開始剤の使用量は、その種類によって若干異なるが、全単量体100重量部に対して、通常、0.01～1重量部である。

[0019] また、過酸化物開始剤は還元剤と組み合わせて、レドックス系重合開始剤として使用することができる。この還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化物1重量部に対して0.03～10重量部程度である。

[0020] 乳化重合を行うに際して、得られた共重合体のトルエン不溶解分やトルエン膨潤度を調整するために、連鎖移動剤を使用することが好ましい。

連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、ジベンタメチレンチウラムヘキサスルフィド等のスルフィド類、 α -メチルスチレン2量体、四塩化炭素等が挙げられる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、*t*-ドデシルメルカプタンがより好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。連鎖移動剤の使用量は

、その種類によって若干異なるが、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～1重量部、より好ましくは0.2～0.5重量部である。

[0021] 乳化重合する際に使用する水の量は、全単量体100重量部に対して、通常、80～600重量部程度、好ましくは100～300重量部である。

[0022] 単量体混合物の添加方法は特に限定されず、単量体混合物を重合反応器に一括して仕込む方法、単量体混合物を重合反応器に連続的に添加する方法、単量体混合物の一部を重合反応器に仕込み、その残りの単量体を重合反応器に連続的にまたは分割して添加する方法等のいずれを採用してもよい。

[0023] 乳化重合に際して、必要に応じて、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤、分散剤等の重合副資材を使用することができる。

[0024] 重合温度は、好ましくは5～60℃、より好ましくは30～50℃であり、重合時間は5～30時間程度である。

[0025] 以上のように乳化重合し、所定の重合転化率に達した時点で、所望により重合停止剤を加えて重合反応を停止する。重合を停止する際の重合転化率は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは94重量%以上である。

重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ハイドロキノン誘導体、カテコール誘導体、ならびに、ヒドロキシジメチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジエチルベンゼンジチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンジチオカルボン酸などの芳香族ヒドロキシジチオカルボン酸およびこれらのアルカリ金属塩;などが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、通常、全単量体100重量部に対して、0.1～2重量部である。

[0026] その後、所望により残存する単量体を除去し、所定の固形分濃度およびラテックスpHに調整して、ディップ成形用ラテックスが得られる。

ラテックスのpHを調製するには、塩基性物質を添加する。この塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物;炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩;炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩;アンモニア;トリメチルアンモニウム、トリエタノールアミンなどの有

機アミン化合物が挙げられる。なかでも、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニアが好ましく用いられる。これらの塩基性物質は、添加の際の凝集物発生を防ぐために、1～40重量%、好ましくは2～15重量%の濃度の溶液、好ましくは水溶液、の状態で添加する。

- [0027] 本発明においては、ディップ成形用ラテックスを構成する共重合体のトルエン不溶解分が30重量%以上であることが必須の条件である。このトルエン不溶解分が低いと、密着状態の持続性に劣るディップ成形品となる。このトルエン不溶解分は、50～95重量%の範囲にあることが好ましく、70～90重量%にあることがより好ましい。トルエン不溶解分が上記範囲にあると、風合い、破断伸び及び密着状態の持続性のバランスにより優れるディップ成形品が得られる。このトルエン不溶解分は、実施例の評価方法で後述する方法で測定される数値である。

なお、トルエン不溶解分は、重合温度、反応時間、重合開始剤の種類およびその使用量、架橋性単量体の種類およびその使用量、並びに、連鎖移動剤の種類およびその使用量など種々の因子を適宜選択して、調整することができる。

- [0028] 本発明においては、ディップ成形用ラテックスを構成する共重合体のトルエン膨潤度が70倍以下であることが必須の条件である。トルエン膨潤度が高いと、密着状態の持続性に劣る。このトルエン膨潤度は、10～60倍の範囲にあることが好ましく、30～50倍の範囲にあることがより好ましい。トルエン膨潤度が上記範囲にあると、風合い、破断伸び及び密着状態の持続性のバランスにより優れるディップ成形品が得られる。このトルエン膨潤度は、実施例の評価方法で後述する方法で測定される数値である。

なお、トルエン膨潤度は、重合温度、反応時間、重合開始剤の種類およびその使用量、架橋性単量体の種類およびその使用量、並びに、連鎖移動剤の種類、その使用量および添加方法など種々の因子を適宜選択して、調整することができる。

- [0029] ディップ成形用ラテックスの数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で測定した数平均粒子径で、好ましくは60～300nm、より好ましくは80～150nmである。なお、この粒子径は、乳化剤および重合開始剤の使用量を調節するなどの方法により、所望の値に調整できる。

[0030] ディップ成形用ラテックスには、さらに所望により、老化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、抗菌剤などの副資材を配合することができる。

[0031] (ディップ成形用組成物)

本発明のディップ成形用組成物は、上記のディップ成形用ラテックスに、該ラテックスの固形分100重量部に対して、加硫剤0.5～2重量部、加硫促進剤0.25～1重量部および酸化亜鉛0.5～1重量部を配合してなる。

[0032] 加硫剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、例えば、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類；などが挙げられる。なかでも、硫黄が好ましい。

加硫剤の配合量は、ラテックス固形分100重量部に対して、0.5～2重量部、好ましくは0.5～1.5重量部、より好ましくは0.5～1重量部である。この量が少ないと密着状態の持続性に劣り、逆に多いと風合いに劣る。

[0033] 加硫促進剤としては、ディップ成形において通常用いられるものが使用でき、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、ジ-2-エチルヘキシルジチオカルバミン酸、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸、ジフェニルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸などのジチオカルバミン酸類およびそれらの亜鉛塩；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛、2-メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアジル・ジスルフィド、2-(2,4-ジニトロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(N,N-ジエチルチオ・カルバイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(2,6-ジメチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノ・ジチオ)ベンゾチアゾール、4-モルホニル-2-ベンゾチアジル・ジスルフィド、1,3-ビス(2-ベンゾチアジル・メルカプトメチル)ユリアなどが挙げられる。これらの加硫促進剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

加硫促進剤の配合量は、ラテックス固形分100重量部に対して、0.25～1重量部、好ましくは0.25～0.75重量部、より好ましくは0.25～0.5重量部である。この量が少ないと引張り強度が低下し、逆に多いと風合いに劣る。

[0034] 酸化亜鉛の配合量は、ラテックス固形分100重量部に対して、0.5～1重量部、好

ましくは0.3～0.9重量部、より好ましくは0.5～0.8重量部である。この量が少ないと引張り強度に劣り、逆に多いと風合いおよび破断伸びに劣る。

[0035] 本発明のディップ成形用組成物には、さらに、必要に応じて、pH調整剤、増粘剤、老化防止剤、分散剤、顔料、充填剤、軟化剤などを配合することができる。

[0036] 本発明のディップ成形用組成物の固形分濃度は、好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～45重量%である。

本発明のディップ成形用組成物のpHは、好ましくは8.5～12、より好ましくは9～11である。

[0037] (ディップ成形品)

本発明のディップ成形品は、上記のディップ成形用組成物をディップ成形してなる。

ディップ成形法としては、従来公知の方法を採用することができる。ディップ成形法としては、例えば、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーク凝着浸漬法などが挙げられる。なかでも、均一な厚みを有するディップ成形品が得られやすい点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

[0038] アノード凝着浸漬法の場合、例えば、ディップ成形用型を凝固剤溶液に浸漬して、該型表面に凝固剤を付着させた後、それをディップ成形用組成物に浸漬して、該型表面にディップ成形層を形成する。

[0039] 凝固剤としては、例えば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのハロゲン化金属；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛などの硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛など酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩などが挙げられる。なかでも、塩化カルシウム、硝酸カルシウムが好ましい。凝固剤は、通常、水、アルコール、またはそれらの混合物の溶液として使用する。凝固剤濃度は、通常、5～70重量%、好ましくは20～50重量%である。

[0040] 成形用型表面に形成されたディップ成形層は、通常、加熱処理を施して加硫する。この加熱処理を施す前に、水、好ましくは30～70℃の温水、に1～60分程度浸漬し、水溶性不純物(例えば、余剰の乳化剤や凝固剤など)を除去してもよい。この操作

は、ディップ成形層を加熱処理した後に行ってもよいが、より効率的に水溶性不純物を除去できる点から、加熱処理前に行うのが好ましい。

加熱処理は、通常、100～150℃の温度で、10～120分行う。加熱の方法としては、赤外線や熱空気による外部加熱または高周波による内部加熱による方法が採用できる。なかでも、熱空気による加熱が好ましい。

[0041] 加硫後、加硫されたディップ成形層をディップ成形用型から脱着することによって、ディップ成形品が得られる。脱着方法は、手で成形用型から剥がしたり、水圧や圧縮空気の圧力により剥がしたりする方法が採用できる。

[0042] ディップ成形品が手袋である場合、ディップ成形品同士の接触面における密着を防止したり、着脱の際の滑りをよくするために、タルク、炭酸カルシウム、澱粉粒子などの無機微粒子または有機微粒子を手袋表面に散布したり、それらの微粒子を含有するエラストマー層を手袋表面に形成したり、手袋の表面層を塩素化したりしてもよい。

[0043] 本発明のディップ成形品は、300%伸張時の応力が2.5MPa以下、引張強度が15MPa以上、好ましくは20MPa以上、破断伸びが600%以上、かつ、100%伸張してから6分間後の応力保持率が45%以上、好ましくは50%を超えるものである。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中の「%」および「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

[0045] [評価方法]

(1) ディップ成形用ラテックスおよびディップ成形用組成物のpH
pHメーター(M12: HORIBA社製)を用いて、25℃で測定した。

(2) 共重合体のトルエン膨潤度およびトルエン不溶解分

固形分濃度を30%、pHを8.5に調整したディップ成形用ラテックスを枠つきガラス板に流延し、温度20℃、相対湿度65%で120時間放置し、厚みが1mmの乾燥フィルムを得た。

この乾燥フィルム0.2g(W1)を80メッシュのかご状金網に入れて、それを20℃のトルエン100mlに24時間浸漬した。浸漬後、トルエンで膨潤したフィルム(トルエン膨

潤フィルム)の重量(W2)を測定した。次いで、トルエン膨潤フィルムを105℃で乾燥して、トルエンを除去した後、その乾燥フィルムの重量(W3)を測定した。

トルエン膨潤度は、下記(1)式により求めた。

$$\text{トルエン膨潤度(単位:倍)} = W2/W3 \quad (1)$$

また、トルエン不溶解分は、下記(2)式により求めた。

$$\text{トルエン不溶解分(単位:\%)} = (W3/W1) \times 100 \quad (2)$$

[0046] (3) ディップ成形品の物性評価用試験片の作製

ASTM D412に準じて、ゴム手袋状のディップ成形品をダンベル(Die-C)で打ち抜いて、試験片とした。

(4) 300%伸長時の応力(MPa)

試験片を、テンシロン万能試験機(RTC-1225A:株式会社オリエンテック製)で、引張り速度500mm/分で引張り、伸び率が300%の時の引張り応力を測定した。この値が小さいほど、風合いに優れる。

(5) 引張り強度(MPa)

試験片を、テンシロン万能試験機で、引張り速度500mm/分で引張り、破断直前の引張強度を測定した。

(6) 破断伸び(%)

試験片を、テンシロン万能試験機で、引張り速度500mm/分で引張り、破断直前の伸びを測定した。

(7) 応力保持率(%)

試験片を、テンシロン万能試験機で、伸び率100%にした直後の引張り応力(Md0)と伸び率100%のまま6分間保持した後の引張り応力(Md6)を測定し、Md6をMd0で除して応力保持率(百分率で示す。)を求めた。この数値が大きいほど、密着状態の持続性に優れる。

[0047] (製造例1)

耐圧重合反応器に、スチレン22部、メタクリル酸3部、1, 3-ブタジエン75部、連鎖移動剤としてt-ドデシルメルカプタン(「TDM」と略する場合がある。)0. 3部、脱イオン水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2. 5部、過硫酸カリウム0. 3

部およびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部を仕込んだ後、系内温度を45℃にして重合反応を開始した。

重合転化率が95%になるまで重合反応を継続し、その後、ジエチルヒドロキシルアミン0.1部を添加して重合反応を停止した。

得られた共重合体ラテックスから、未反応単量体を除去した後、固形分濃度とpHを調整し、固形分濃度45%、pH8.5のディップ成形用ラテックスAを得た。

ディップ成形用ラテックスAを構成する共重合体のトルエン不溶解分およびトルエン膨潤度を測定した。その結果を表1に示す。

[0048] (製造例2～7)

表1に示す単量体組成、TDM量およびTDMの添加条件に変更した以外は、製造例1と同様に重合を行い、ディップ成形用ラテックスB～Gを得た。それぞれのディップ成形用ラテックスを構成する共重合体のトルエン不溶解分およびトルエン膨潤度を測定し、それらの結果を表1に示す。

なお、製造例3、4、6及び7においては、重合転化率がそれぞれ60%および80%に達した時点で、重合反応器に表1に示す量のTDMを、それぞれ添加して製造した。

[0049] [表1]

表1

	製造例						
	1	2	3	4	5	6	7
重合処方							
初期仕込み(部)							
単量体組成							
1,3-ブタジエン	75	80	75	75	58	75	82
スチレン	22	16	22	22	37	22	15
メタクリル酸	3	4	3	3	5	3	3
連鎖移動剤							
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
連鎖移動剤の後添加量(部)							
重合転化率:60%	-	-	0.1	0.15	-	0.3	0.1
重合転化率:80%	-	-	0.1	0.15	-	0.3	0.15
ディップ成形用ラテックス	A	B	C	D	E	F	G
共重合体の特性							
トルエン不溶解分(%)	79.7	89.3	37.2	9.1	79.7	3.6	43.1
トルエン膨潤度(倍)	43	17	49	64	28	112	87

[0050] (実施例1)

硫黄1.0部、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛0.5部、酸化亜鉛0.5部、酸化チ

タン1.5部、水酸化カリウム0.03部および水5.63部を混合して調製した加硫剤分散液9.16部を、ディップ成形用ラテックス22.2部(固形分100部)に混合した。その後、適量の脱イオン水を加えて、固形分濃度30%、pH9.0に調整し、さらに1日間熟成して、ディップ成形用組成物を得た。

一方、硝酸カルシウム20部、非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.05部及び水80部を混合して調製した凝固剤水溶液に、60℃に加熱されたディップ成形用手袋型を10秒間浸漬し、引き上げた後、60℃で10分間乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。

次に、凝固剤の付着した手袋型を上記のディップ成形用組成物に15秒間浸漬した後、引き上げて手袋型表面にディップ成形層を形成した。これを40℃の蒸留水に5分間浸漬して水溶性不純物を除去した後、20℃で5分間予備乾燥し、さらに、60℃で10分間乾燥後、120℃で30分間加硫して、手袋型表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を手袋型からはがし、厚みが0.1mmの手袋形状のディップ成形品を得た。このディップ成形品の評価を行い、その結果を表2に示す。

[0051] (実施例2～4および比較例1～5)

表2に示すディップ成形用ラテックスおよび加硫剤分散液に変更した以外は、実施例1と同様に行い、ディップ成形品を得た。これらのディップ成形品の評価を行い、それらの結果を表2に示す。

[0052] [表2]

表2

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
ディップ成形用ラテックス	A	B	A	C		A	D	E	F	G
加硫剤分散液(ディップ成形用ラテックス固形分100部に対する部数)										
硫黄	1.0	1.0	0.5	2.0		2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛	0.5	0.5	0.25	1.0		1.2	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	0.5	0.5	0.5	1.0		2.0	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化チタン	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ディップ成形用組成物のpH	9.0	9.0	9.3	9.0		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
ディップ成形品の特性										
300%伸長時の応力(MPa)	2.3	2.4	2.3	1.6		4.8	1.4	5.5	1.0	2.6
引張り強度(MPa)	23.6	20.0	26.0	16.2		38.5	14.0	44.3	11.5	15.2
破断伸び(%)	760	670	810	810		520	980	605	1030	800
応力保持率(%)	52.4	54.6	53.9	51.2		41.0	38.2	39.9	32.8	39.6

[0053] 表2から次のようなことがわかる。

本発明で規定する範囲より多い量の加硫促進剤および酸化亜鉛を配合したディップ成形用組成物を用いると、破断伸びおよび風合いが悪化し、応力保持率が低下する(比較例1)。

トルエン不溶解分が本発明で規定する範囲より低いディップ成形用ラテックスDを用いると、引張り強度が不十分であり、応力保持率が低下する(比較例2)。

スチレン量が本発明で規定する範囲より多く、1、3-ブタジエン量が本発明で規定する範囲より少ない単量体混合物から得られたディップ成形用ラテックスEを用いると、風合いが悪化し、応力保持率が低下する(比較例3)。

トルエン不溶解分およびトルエン膨潤度が本発明で規定する範囲外であるディップ成形用ラテックスFを用いると、引張り強度が不十分であり、応力保持率が低下する(比較例4)。

トルエン膨潤度が本発明で規定する範囲外であるディップ成形用ラテックスGを用いると、応力保持率が低下する(比較例5)。

[0054] これらの比較例に対して、本発明で規定する条件をすべて充足するディップ成形用組成物から製造した実施例1～4のディップ成形品は、いずれも、風合いに優れ、十分な引張り強度と破断伸びを有し、かつ密着状態の持続性に優れるものである。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明のディップ成形品は、厚みが約0.1～約3mmのものが製造でき、特に厚みが0.1～0.3mmの薄手のものに好適に使用できるので、哺乳瓶用乳首、スポイト、導管、水枕などの医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具や運動具；加圧成形用バッグ、ガス貯蔵用バッグなどの工業用品；医療用、家庭用、農業用、漁業用および工業用の手袋；指サックなどが挙げられる。特に、薄手の医療用手袋に好適である。

請求の範囲

- [1] 共役ジエン単量体70～85重量部、芳香族ビニル単量体10～28重量部、エチレン性不飽和酸単量体2～5重量部およびこれらと共重合可能な他の単量体0～18重量部からなる単量体混合物100重量部を共重合して得られる共重合体を含有してなるディップ成形用ラテックスであり、該共重合体のトルエン不溶解分が30重量%以上、かつ、トルエン膨潤度が70倍以下であるディップ成形用ラテックスに、該ラテックスの固形分100重量部に対して、加硫剤0.5～2重量部、加硫促進剤0.25～1重量部および酸化亜鉛0.5～1重量部を配合してなるディップ成形用組成物。
- [2] 芳香族ビニル単量体がスチレンである請求項1記載のディップ成形用組成物。
- [3] ディップ成形用ラテックスの数平均粒子径が60～300nmである請求項1記載のディップ成形用組成物。
- [4] ディップ成形用組成物のpHが8.5～12である請求項1記載のディップ成形用組成物。
- [5] 請求項1記載のディップ成形用組成物をディップ成形してなるディップ成形品。
- [6] 応力保持率が45%以上である請求項5記載のディップ成形品。
- [7] 手袋である請求項5記載のディップ成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L9/08, B29C41/14, C08K3/22//B29K9:00, B29L31:48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08, B29C41/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 1998/054250 A1 (Raikuhorudo Kemikaruzu Inc.), 03 December, 1998 (03.12.98), Claims; examples & EP 0986608 B1 & US 6627325 B1	1-7
A	JP 2001-131812 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-192918 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-40142 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L9/08, B29C41/14, C08K3/22 // B29K9:00, B29L31:48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08, B29C41/14,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 1998/054250 A1 (ライクホールド・ケミカルズ・インコーポレイテッド) 1998.12.03, 特許請求の範囲、実施例 & EP 0986608 B1 & US 6627325 B1	1-7
A	JP 2001-131812 A (住友ゴム工業株式会社) 2001.05.15, 請求項1-2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-192918 A (住友ゴム工業株式会社) 2001.07.17, 請求項1-2 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-40142 A (日本ゼオン株式会社) 2001.02.13, 請求項 1 - 2 (ファミリーなし)	1-7